

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES  
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum  
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum  
10. April 2003 (10.04.2003)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer  
**WO 03/029338 A1**

(51) Internationale Patentklassifikation<sup>7</sup>: C08K 5/09, 3/36,  
9/06, C08J 3/03, B01D 19/04

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP02/10641

(22) Internationales Anmeldedatum:  
23. September 2002 (23.09.2002)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:  
101 47 579.9 26. September 2001 (26.09.2001) DE

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme  
von US): GE BAYER SILICONES GMBH & CO. KG  
[DE/DE]; Gebäude V 7, 51368 Leverkusen (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): HUGGINS, John  
[US/DE]; Christian-Hess-Strasse 73, 51373 Leverkusen  
(DE).

(81) Bestimmungsstaaten (national): AE, AG, AL, AM, AT,  
AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR,  
CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE,  
GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR,  
KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK,  
MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU,  
SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG,  
US, UZ, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) Bestimmungsstaaten (regional): ARIPO-Patent (GH,  
GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW),  
eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ,  
TM), europäisches Patent (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE,  
DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT,  
SE, SK, TR), OAPI-Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA,  
GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Veröffentlicht:

— mit internationalem Recherchenbericht

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen  
Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on  
Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe  
der PCT-Gazette verwiesen.

(54) Title: COMPOUNDS BASED ON POLYORGANOSILOXANES, METHODS FOR PRODUCTION AND USE THEREOF

(54) Bezeichnung: ZUSAMMENSETZUNGEN AUF BASIS VON POLYORGANOSILOXANEN, VERFAHREN ZUR  
HERSTELLUNG DAVON UND IHRE VERWENDUNG

(57) Abstract: The present invention relates to compounds based on polyorganosiloxanes, obtained by reacting a) 62.5 to 99.245 wt. % of at least one polyorganosiloxane, b) 0.5 to 15 wt. % of at least one pyrogenic silicic acid, c) 0.005 to 7.5 wt. % of at least one (C<sub>4</sub> to C<sub>30</sub>) carboxylic acid and d) 0.25 to 15 wt. % of at least one waterproofing agent, respectively in relation to the total quantity of the constituents a) to d), in the presence of at least one catalyst. Said invention also relates to methods for the production thereof, aqueous emulsions containing said compounds, solid compositions containing the same as well as the use thereof as an antifoaming preparation.

(57) Zusammenfassung: Die vorliegende Erfindung betrifft Zusammensetzungen auf der Basis von Polyorganosiloxanen, erhältlich durch Umsetzung von a) 62,5 bis 99,245 Gew.-% mindestens eines Polyorganosiloxans, b) 0,5 bis 15 Gew.-% mindestens einer pyrogenen Kieselsäure, c) 0.005 bis 7,5 Gew.-% mindestens einer (C<sub>4</sub> bis C<sub>30</sub>)-Carbonsäure, und d) 0,25 bis 15 Gew.-% mindestens eines Hydrophobiermittels, jeweils bezogen auf die Gesamtmenge der Komponenten a) bis d), in Gegenwart mindestens eines Katalysators, Verfahren zu ihrer Herstellung, sie enthaltende wässrige Emulsionen, sie enthaltende Feststoff-Zusammensetzungen sowie die Verwendung als Entschäumerzubereitung.

WO 03/029338 A1

## **Zusammensetzungen auf Basis von Polyorganosiloxanen, Verfahren zur Herstellung davon und ihre Verwendung**

- 5 Die Erfindung betrifft Zusammensetzungen auf der Basis von Polyorganosiloxanen, die pyrogene Kieselsäuren enthalten, ein Verfahren zur deren Herstellung, Emulsionen und Feststoff-Zusammensetzungen daraus und die Verwendung davon als Entschäumerzubereitungen.
- 10 In vielen wässrigen Systemen, die oberflächenaktive Substanzen enthalten, treten Probleme mit einem erhöhten Maß an Schaumbildung auf, z. B. beim Begasen von Abwässern mit Luft, beim intensiven Rühren von Flüssigkeiten, bei der Herstellung von Zellstoff und Papier, sowie beim Waschen oder Färben von Textilstoffen.
- 15 Das Schäumen in diesen Systemen kann oft durch Zusatz von geringen Mengen an Entschäumersubstanzen effektiv reduziert werden. Entschäumer auf Basis von Polydimethylsiloxanen haben sich besonders in stark alkalischen Systemen als auch bei höheren Temperaturen bewährt.
- 20 Es ist bekannt, dass die Wirksamkeit von Entschäumern auf Basis von Polysiloxanen durch hydrophobe Feststoffe, insbesondere hydrophobe Kieselsäuren, deutlich gesteigert werden kann. Üblicherweise enthalten diese Art der Entschäumerzubereitungen 0,5 bis 30 % hydrophobe Kieselsäure, vorzugsweise 3 bis 10 % hydrophobe Kieselsäure. Die Wirksamkeit der Entschäumerzubereitungen wird
- 25 durch eine möglichst homogene Verteilung der Kieselsäure in dem Polysiloxan verbessert. Das Polysiloxan kann teilweise durch andere wasserunlösliche Flüssigkeiten, z.B. aus der Gruppe von Mineralölen oder Fettsäureestern, ersetzt werden. Es ist weiterhin bekannt, dass Zubereitungen auch Siloxanocopolymere mit Polyglykolen enthalten können. Diese Entschäumerzubereitungen werden überwiegend
- 30 wegen verbesserter Handhabbarkeit und Dosierbarkeit als wässrige Emulsionen eingesetzt.

Entschäumerzubereitungen auf Basis von Polysiloxanen und kommerziell verfügbaren, hydrophoben Kieselsäuren sind ebenfalls allgemein bekannt.

35 Entschäumerzubereitungen können aus Polysiloxanen mit hydrophiler oder teilhydrophobe Kieselsäuren hergestellt werden, wobei die Kieselsäure durch Reaktion mit dem Polysiloxan oder einem zugesetztem Hydrophobiermittel in situ hydrophobiert wird. Aus der DE 12 39 276 ist bekannt, dass man ein Gemisch aus

Polydimethylsiloxan mit Kieselsäure für mehrere Stunden bei Temperaturen von 100 °C bis 200 °C erhitzt. Dieses Verfahren ist jedoch langsam und wenig wirksam. Die US 3,235,509 offenbart, dass Polydimethylsiloxane und Kieselsäuren in Gegenwart von katalytischen Mengen an unterschiedlichen Säuren bei erhöhten Temperaturen reagieren. Die Reaktion von Polysiloxanen mit Kieselsäuren in Gegenwart von basischen Katalysatoren ist in der US 3,560,401 beschrieben. Hydrophile Kieselsäuren werden auch durch in situ Reaktion mit  $\alpha,\omega$ -hydroxyterminierte Polydimethylsiloxanen, wie aus der US 3,383, 327 und US 4,405,490, oder mit Hexamethyldisilazan hydrophobiert, wie aus der DE 24 27 294 bekannt ist.

10

Die Wirksamkeit dieser Entschäumerzubereitungen aus hydrophober Kieselsäure und einem Polysiloxan steigt mit dem Gehalt an Kieselsäure. Zudem wird beobachtet, dass in situ hydrophobierte Kieselsäuren besonders wirksam sind. Die bisher bekannten Methoden der in situ Hydrophobierung führen jedoch bei höheren Kieselsäuregehalten, z.B. bei mehr als 5 %, zu Entschäumerzubereitungen mit einer stark erhöhten Viskosität. Diese Zubereitungen mit erhöhter Viskosität führen dann zu Problemen bei der Herstellung von Entschäumeremulsionen und einer verminderten Wirksamkeit des Entschäumers. Eine geringere Viskosität der Zubereitung erleichtert die Herstellung von Entschäumeremulsionen und führt in der Regel auch zu Emulsionen mit einer höheren Stabilität und Wirksamkeit. Es wird ebenfalls beobachtet, dass die Viskosität von Zubereitungen mit einem hohem Gehalt an Kieselsäure von denjenigen Typen, die eine besonders große Oberfläche besitzen, mit der Zeit zunimmt, was sogar bis zu einem gelartigen Zustand führen kann. Bisher ist es nur möglich gewesen, dieses Problem dadurch zu lösen, dass man Zubereitungen mit einem geringeren Kieselsäuregehalt herstellte, und die damit verbundene geringere Wirksamkeit in Kauf nahm.

25

Es ist daher die Aufgabe der vorliegenden Erfindung neue Zusammensetzungen auf Basis von Polyorganosiloxanen, die als Entschäumerzubereitungen geeignet sind, Verfahren zur ihrer Herstellung, sie enthaltende wässrige Emulsionen, sie enthaltende Feststoffzusammensetzungen sowie deren Verwendung als Entschäumerzubereitungen bereitzustellen, die nicht die Nachteile des Standes der Technik aufweisen.

30

Die Aufgabe der Erfindung wird gelöst durch eine Zusammensetzung auf der Basis von Polyorganosiloxanen, erhältlich durch Umsetzung von

35

- a) 62,5 bis 99,245 Gew.-% mindestens eines Polyorganosiloxans mit einer Viskosität von 50 bis 3.000.000 mPa.s bei 25 °C und durchschnittlich 1,8 bis 2,2 organischen Gruppen pro Siliciumatom,

- 3 -

- b) 0,5 bis 15 Gew.-% mindestens einer feinteiligen pyrogenen Kieselsäure,
- c) 0,005 bis 7,5 Gew.-% mindestens einer ( $C_4$  bis  $C_{30}$ )-Carbonsäure, und
- d) 0,25 bis 15 Gew.-% mindestens eines Hydrophobiermittels.

5                   jeweils bezogen auf die Gesamtmenge der Komponenten a) bis d),

in Gegenwart mindestens eines Katalysators.

10           Diese Zusammensetzungen weisen speziell bei hohen Kieselsäuregehalten eine niedrige Viskosität mit guter Lagerstabilität und eine hohe Entschäumer-Wirksamkeit auf.

Es wurde überraschenderweise gefunden, dass bei den Zusammensetzungen der Erfindung auf Basis von Polysiloxanen und pyrogenen Kieselsäuren die Zugabe von organischen Fettsäuren bei der in situ Hydrophobierung zu einer deutlich niedrigeren Viskosität führt. Dieses Ergebnis ist um so überraschender, da Fettsäuren nur zusammen mit pyrogenen Kieselsäuren, jedoch nicht mit Fällungskieselsäuren, einen Einfluss auf die Viskosität haben. Die Fettsäuren erhöhen zusätzlich die Viskositätsstabilität der resultierenden Zubereitungen wie auch die Wirksamkeit als Entschäumer. Die Zusammensetzungen der Erfindung weisen als Komponente (a) Polyorganosiloxane auf. Unter Polyorganosiloxane versteht man im Rahmen der vorliegenden Erfindung alle Polyorganosiloxane. Zweckmäßig können sie durchschnittlich 1,8 bis 2,2 organischen Gruppen pro Siliciumatom aufweisen. Diese Angabe bedeutet, dass neben  $R_2SiO$ -Einheiten (D-Einheiten),  $RSiO_{1,5}$ -Einheiten (T-Einheiten),  $R_3SiO_{0,5}$ -Einheiten (M-Einheiten) sowie  $SiO_{4/2}$ -Einheiten (Q-Einheiten) in unterschiedlichen Anteilen vorliegen können, bevorzugt sind Polymere mit der Formel  $MD_nM$ , wobei  $n = 50-3000$  ist.

30           In einer bevorzugten Ausführungsform erhält man die erfinderische Zusammensetzung auf der Basis von Polyorganosiloxanen durch Umsetzung von

- a) 83 bis 90,9 Gew.-% mindestens eines Polyorganosiloxans mit einer Viskosität von 300 bis 30.000 mPa.s bei 25 °C der Formel  $MD_nM$ ,
- b) 4 bis 7,5 Gew.-% mindestens einer teilhydrophobierten pyrogenen Kieselsäure,
- c) 0,09 bis 1,5 Gew.-% mindestens einer  $C_{18}$ -Carbonsäure, und
- d) 2 bis 8 Gew.-% mindestens eines Polydimethylsiloxandioles als Hydrophobiermittel.

in Gegenwart eines Katalysators mit dem man 0,02- 0,2 % KOH in geeigneter Form bezogen auf die Gesamtmenge der Komponenten a) bis d) einführt,

5

Die erfindungsgemäß verwendeten Polyorganosiloxane (a) umfassen sowohl lineare als auch verzweigte Polyorganosiloxane oder Gemische verschiedener linearer und/oder verzweigter Polyorganosiloxane. Als organische Gruppe am Silicium können  
10 herkömmliche ( $C_1$  bis  $C_{25}$ ) gesättigte, ( $C_2$  bis  $C_{25}$ ) ungesättigte oder aromatische Kohlenwasserstoffreste enthalten sein. Bei den gesättigten unverzweigten oder verzweigten Kohlenwasserstoffresten sind Beispiele für die unverzweigten Kohlenwasserstoffe Methyl-, Ethyl-, Propyl-, n-Butyl-, n-Hexyl-, n-Octyl-, n-Decyl- und n-Dodecyl-. Für die verzweigten Kohlenwasserstoffe sind Beispiele Isopropyl, Isobutyl,  
15 Isopentyl and Neopentyl. Bevorzugt werden unverzweigte Kohlenwasserstoffe aus der Gruppe von Methyl-, Ethyl-, Propyl-, n-Butyl-, n-Pentyl-, und n-Hexyl verwendet.

Von den ungesättigten Kohlenwasserstoffresten seien beispielhaft Vinyl, Propenyl, Butenyl, Pentenyl, Hexenyl, Heptenyl, Octenyl, Decenyl oder Dodecenyl aufgeführt.  
20 Bevorzugt wird bei den ungesättigten Kohlenwasserstoffresten Vinyl verwendet.

Bei den aromatischen Kohlenwasserstoffen seien beispielhaft Phenylgruppen oder Naphthylgruppen aufgeführt. Bevorzugt sind bei den aromatischen Kohlenwasserstoffresten die Gruppen, die Phenylreste enthalten.

25

Unter den oben angeführten Kohlenwasserstoffresten ist die Methylgruppe bevorzugt.

Besonders bevorzugt sind trimethylsiloxyterminierte Polydimethylsiloxane. Es ist allgemein bekannt, dass Polydimethylsiloxane geringe Mengen an Hydroxy-, Alkoxy-,  
30 Acyloxy- und Aryloxygruppen sowie Monoorganosiloxangruppen enthalten können.

Die Viskosität der verwendeten Polyorganosiloxane bzw. Polysiloxangemische liegt zweckmäßig im Bereich zwischen 50 und 3 000.000 Pa.s bei 25 °C, bevorzugt bei 50 und 100.000 mPa.s bei 25 °C. Besonders bevorzugt sind Polyorganosiloxane bzw.  
35 Polysiloxangemische mit Viskositäten zwischen 300 und 30.000 mPa.s bei 25 °C, bestimmt bei einem Schergeschwindigkeitsgefälle von  $D = 1 [s^{-1}]$ .

Die Zusammensetzungen der Erfindung weisen als Komponente (b) „pyrogene Kieselsäuren“ auf. Die pyrogene Kieselsäure wird durch Flammenhydrolyse erzeugt. Entsprechende sind im Handel zum Beispiel als Aerosil®, HDK® und Cab-O-Sil® erhältlich. Diese umfassen hydrophile, teilhydrophobierte und hydrophobe Kieselsäuren. Diese weisen zweckmäßig eine BET-Oberfläche von durchschnittlich mindestens 50 - 400 m<sup>2</sup>/g auf. Bevorzugt sind teilhydrophobierte und hydrophobierte pyrogene Kieselsäuren mit mindestens 90 m<sup>2</sup>/g BET-Oberfläche.

Unter dem Begriff von teilhydrophoben Kieselsäuren sollen im Rahmen der Erfindung solche Kieselsäuren verstanden werden, die bereits teilweise durch ein Hydrophobierungsmittel behandelt wurden und die gemäß IR-Bestimmung noch freie SiOH-Gruppen besitzen. Sie weisen entsprechend ihrer Behandlung mit Methylsilanen, Methylsiloxanen oder Kohlenwasserstoffen, die in den meisten Fällen typisch ist, wie z. B. bei Aerosil®, R972, R 976, Wacker HDK H20, H30, Cab-O-Sil TS 720 der TS 610 einen Kohlenstoffgehalt von 1-3 Gew.% auf und sind mit Wasser ohne Zusätze nicht mehr benetzbar. Benetzbarkeit kann nach dem Grad der Hydrophobierung nur noch durch steigenden Zusatz von z.B. Alkoholen zum Wasser erzielt werden, Bewertungsmethode z.B. Methanolzahl.

Die vollständig hydrophobierten, mit Wasser nicht benetzbaren Kieselsäuren wie Aerosil®812, HDK H 2000, Cab-O-Sil TS 530 haben dementsprechend höhere Kohlenstoffgehalte von 1,5- 7 Gew.%. Die SiOH-Gruppen sind bis auf die Nachweisgrenze vermindert worden. Die Menge des notwendigen Hydrophobierungsmittels d) verringert sich um den Anteil der dem Kohlenstoffgehalt äquivalenten Siloxanmenge.

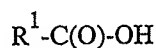
Die Menge an pyrogener Kieselsäure in den erfindungsgemäßen Zusammensetzungen liegt im Bereich von 0,5 bis 15 Gew.-% bezogen auf die Gesamtmenge der Komponenten a) bis d).

In Abhängigkeit der Viskosität des verwendeten Polyorganosiloxanes wird der Kieselsäuregehalt im Rahmen der angegebenen Grenzen möglichst hoch eingestellt.

Der bevorzugte Kieselsäuregehalt liegt durchschnittlich im Bereich zwischen 3 bis 12 Gew.-%, und besonders bevorzugt im Bereich zwischen 4 bis 7,5 Gew.-%.

Die Zusammensetzungen der Erfindung weisen als Komponente (c) „C<sub>4</sub> bis C<sub>30</sub> Carbonsäuren“ auf. Unter den C<sub>4</sub> - bis C<sub>30</sub>-Carbonsäuren versteht man im Rahmen der Erfindung alle organischen Säuren der allgemeinen Struktur

5



worin R<sup>1</sup> einen C<sub>3</sub> bis C<sub>29</sub> organischen Rest darstellt. Der organische Rest kann sowohl gesättigte als auch ungesättigte, aromatische, halogenhaltige, Hydroxy-, Ether- oder Ester-Gruppen enthalten. Bevorzugt sind unverzweigte oder verzweigte, gesättigte oder  
10 ungesättigte (C<sub>8</sub> bis C<sub>22</sub>)-Carbonsäuren, wie Octansäure, Dodecansäure, Ölsäure, Ricinolsäure, Linolensäure, Stearinsäure und deren Gemische.

Die Zusammensetzungen der Erfindung weisen als Komponente (d) mindestens ein „Hydrophobiermittel“ auf. Unter Hydrophobiermittel versteht man im Rahmen der  
15 Erfindung alle bekannten Organosilane, Organosiloxane, Organosilazane und Polyorganosiloxane, die mit den SiOH-Gruppen an der Oberfläche der Kieselsäure unter Bildung von Organosiloxangruppen reagieren können. Bekannte Hydrophobiermittel dieser Art sind beispielsweise solche, die aus der Gruppe ausgewählt werden, die besteht aus einem Organosilan, einem Organosiloxan, einem  
20 Organosilazan und einem Polyorganosiloxan, die jeweils mindestens eine reaktive Hydroxy-, Alkoxy-, Acyloxy-, Chlor-, Imino und/oder Amino-Gruppe aufweisen. Weiterhin können zum Beispiel Silazane, wie Hexamethyldisilazan, und Organochlorsilane, wie Dimethyldichlorsilan, Trimethylmonochlorsilan, Octyltrichlorsilan oder ähnliche genannt werden. Bevorzugt sind Silazan- und  
25 Hydroxygruppen-haltige Siloxane und Polysiloxane, wie Trimethylsilanol, Hexamethyldisilazan, und  $\alpha,\omega$ -hydroxyterminierte Polyorganosiloxane. Besonders bevorzugt sind  $\alpha,\omega$ -hydroxyterminierte Polyorganosiloxane mit Viskositäten zwischen 20 und 1000 mPa.s bei 25 °C und einem Gehalt an SiOH Gruppen zwischen 0,5 bis 25 Gew.-%.

30

Erfindungsgemäß verwendete Katalysatoren sind alle bekannten sauren und basischen Substanzen, die eine Reaktion des Hydrophobiermittels (d) mit den SiOH- bzw. Si-O-Si-Gruppen der Kieselsäure (b), beschleunigen. Bevorzugt werden vor allem basische Katalysatoren, wie sie in der US 3,560,401 offenbart werden.

35

Es betrifft im einzelnen solche Katalysatoren wie Alkalimetall- und Erdalkalimetalloxide, -hydroxide, -alkoxide, -aryloxide und Silanoate,

- 7 -

- Tetraalkylammoniumhydroxide, -alkoxide und -silanolate,  
 Tetraalkylphosphoniumhydroxide, -alkoxide und -silanolate,  
 Trialkylhydraziniumhydroxide, -alkoxide und -silanolate,  
 Trialkylguanidiniumhydroxide, -alkoxide und -silanolate, und Monoalkyl-, Dialkyl- und  
 5 Trialkylamine. Typische Beispiele solcher basischer Substanzen umfassen Natrium-,  
 Kalium-, Magnesium-, Calcium-, Strontium- und Cesiumhydroxide, Natrium-,  
 Kalium-, Magnesium-, Calcium- und Cesiumoxide, Natrium-, Kalium-, Magnesium-,  
 Calcium- und Cesiummethoxide, -ethoxide, -phenoxide und -butoxide, Natrium-,  
 Kalium-, Magnesium-, Calcium- und Cesiumsalze von Methylsilantriol,  
 10 Dimethylsilandiol, und Phenylsilantriol, Tetramethylammoniumhydroxid,  
 Tetraethylammoniumhydroxid, Phenyltrimethylammoniumhydroxid,  
 Triethyloctadecylammoniumhydroxid, Benzyltrimethylammoniumhydroxid,  
 Cyclohexyltributylammoniumhydroxid, Vinyltrimethylammoniumhydroxid  
 Benzylbetahydroxyethyltrimethylammoniumhydroxid,  
 15 Tolytriethylammoniumhydroxid, Tris-(beta-hydroxyethyl)methylammoniumhydroxid,  
 12-Hydroxyoctadecyltrimethylammoniumhydroxid,  
 Hydroxyphenyltriethylammoniumhydroxid,  
 Hydroxycyclohexyltributylammoniumhydroxid,  
 Hydroxyphenylhydroxyethyltrimethylammoniumhydroxid,  
 20 Hydroxyphenylbenzyltributylammoniumhydroxid, Tetramethylphosphoniumhydroxid,  
 Tetraethylphosphoniumhydroxid, Tetra-n-butylphosphoniumhydroxid,  
 Dimethyldiethylphosphoniumhydroxid, Phenyltrimethylphosphoniumhydroxid,  
 Butyltricyclohexylphosphoniumhydroxid, Tetramethylphosphoniummethoxid,  
 Tetrabutylphosphoniumbutoxid, Trimethylhydraziniumhydroxid, -methoxid, -n-butoxid  
 25 und -dimethylsilanolat, Tri-n-butylhydraziniumhydroxid, -ethoxid und -phenylsilanolat,  
 Triethylguanidiniumhydroxid, -propoxid und -methylsilanolat, Di-n-butylamin,  
 Di-n-hexylamin und Ethylendiamin und ähnliche Verbindungen. Bevorzugt enthalten  
 die Kohlenstoff-enthaltenden Katalysatoren nicht mehr als 18 Kohlenstoffatome.  
 Besonders bevorzugt ist, dass der Katalysator ein Alkalimetallhydroxid, ein  
 30 Alkalimetallsiloxanoat, ein Alkalimetallalkoxid, ein quaternäres Ammoniumhydroxid  
 oder dessen Siloxanoat ist.



Am meisten bevorzugt sind Katalysatoren auf Basis von Alkalimetallhydroxiden, wie z.B. Natrium-, Kalium- und Cesiumhydroxid, und deren Siloxanoate und Reaktionsprodukte mit Polyorganosiloxanen.

- 5 Die bevorzugte Menge an Carbonsäure, Hydrophobiermittel, und dem Katalysator in der erfindungsgemäßen Entschäumerzubereitung bzw. dem Verfahren zur Herstellung der erfindungsgemäßen Entschäumerzubereitung ist abhängig von den Eigenschaften der Kieselsäure, deren Oberfläche, deren Menge sowie den Bedingungen bei der Herstellung der Zubereitung. Auch die Verwendungsbereiche der
- 10 Entschäumerzubereitung kann die optimalen Kieselsäuremengen bestimmen.

- In der Regel liegt die Menge an Carbonsäure für eine optimale Wirkung im Bereich zwischen 1 bis 50 Gew.-% der Kieselsäuremenge. Bevorzugt sind Mengen an Carbonsäure zwischen 5 und 20 Gew.-% der Kieselsäuremenge. Die Menge an
- 15 Hydrophobiermittel ist abhängig von dem Gehalt an Kieselsäure, deren Oberfläche, der chemischen Struktur und Reaktivität des Hydrophobiermittels. In der Regel werden Mengen im Bereich zwischen 10 bis 100 Gew.-% der Kieselsäuremenge eingesetzt.

- Der Gehalt an Katalysator entspricht der gewünschten Reaktivität. Bei tieferen
- 20 Temperaturen wird mehr Katalysator benötigt als bei den Zubereitungen bei höheren Temperaturen. Bevorzugt sind Katalysatoren in einer Menge im Bereich zwischen 0,0001 bis 2 Gew.-%, bevorzugt 0,02 bis 0,2 Gew.-% der verwendeten Menge des Polyorganosiloxans a).

- 25 Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung von Zusammensetzungen auf Basis von Polysiloxanen, wobei man

- a) 0,5 bis 15 Gewichtsteile mindestens einer pyrogenen Kieselsäure in 62,5 bis 99,245 Gewichtsteile mindestens eines Polyorganosiloxans mechanisch
- 30 dispergiert werden,
- b) dieser Dispersion 0,005 bis 7,5 Gewichtsteile mindestens einer ( $C_4$  bis  $C_{30}$ )-Carbonsäure eingemischt wird und
- 35 c) die Mischung in Gegenwart mindestens eines Katalysators mit 0,25 bis 15 Gewichtsteilen mindestens eines organosiloxanhaltigen Hydrophobiermittels bei Temperaturen zwischen 50 und 300 °C umgesetzt wird.

Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist ein weiteres Verfahren zur Herstellung von Zusammensetzungen auf Basis von Polysiloxanen, worin

- 5 a) 62,5 bis 99,245 Gewichtsteile mindestens eines Polyorganosiloxans mit mindestens einem Katalysators vermischt werden, und anschließend
- 10 b) 0,5 bis 15 Gewichtsteile mindestens einer pyrogenen Kieselsäure, 0,005 bis 7,5 Gewichtsteile mindestens einer (C<sub>4</sub> bis C<sub>30</sub>)-Carbonsäure und 0,25 bis 15 Gewichtsteilen mindestens eines organosiloxanhaltigen Hydrophobiermittels in die in Schritt a) erhaltene Mischung bei Temperaturen zwischen 50 und 300 °C eingearbeitet werden.

Die erfindungsgemäßen Verfahren werden bei Temperaturen von 50 bis 300 °C durchgeführt. Bevorzugt sind Temperaturen zwischen 100 bis 200 °C. Die bevorzugte 15 Temperatur wird überwiegend von der Geschwindigkeit der Reaktion des Hydrophobiermittels mit der Kieselsäure unter Wirkung des Katalysators bestimmt.

Die so erhaltenen erfindungsgemäßen Zusammensetzungen können direkt als Entschäumerzubereitungen verwendet werden.

20 Die Zusammensetzungen können zuvor auch noch von flüchtigen Komponenten bei erhöhter Temperatur und/oder mit Vakuum ausgeheizt und von flüchtigen Bestandteilen befreit werden. Dabei sind Temperaturen zwischen 100 und 300 °C bevorzugt. Besonders bevorzugt sind Temperaturen zwischen 130 und 220 °C bei einem Vakuum 25 von weniger als 50 mbar, um die flüchtigen Bestandteile zu entfernen.

Bei der Herstellung der erfindungsgemäßen Zusammensetzungen können zur Dispergierung der Kieselsäure alle bekannten Dispergierapparate wie Planetenmischer, Knetter, Dissolver, Kolloidmühlen, Rührer mit Dissolverscheiben, Rotor-Stator 30 Homogenisatoren, Hochdruckhomogenisatoren oder Ultraschall verwendet werden. Es können auch mehrere Dispergierapparate gleichzeitig oder nacheinander verwendet werden.

35 Die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen können als Entschäumerzubereitungen zur Bekämpfung von Schaum direkt ohne Verdünnung eingesetzt werden. Die Zubereitungen können auch in Form einer Lösung, einer bevorzugt wässrigen Emulsion, oder einer Feststoffzusammensetzung, bei der sie auf ein festes Trägermaterial aufgetragen sind, konfektioniert werden. Diese Formulierungen sind

dann bei der Anwendung einfach zu dosieren. Lösungen in Polyglykolen oder Alkoholen sind im Rahmen der Erfindung bevorzugt.

Geeignete Trägermaterialien schließen beispielsweise ein: Stärke, Cellulosederivate,  
5 Zeolithe und andere Silikate, Polyethylenoxide und Harnstoff.

Die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen sind in den vorstehend genannten Emulsionen, Lösungen und Feststoffzusammensetzungen in Mengen von 5 bis 80 Gew.-% enthalten.

10

Die Herstellung von Entschäumeremulsionen erfolgt nach bekannten Verfahren unter Verwendung von Emulgatoren. Im Rahmen der vorliegenden Erfindung können Emulgatoren aus der Gruppe bestehend aus Sorbitanestern, wie Sorbitanoleaten, Sobitanstearaten, Polyethylenstearaten, ethoxylierten Fettalkoholen, ethoxylierten  
15 Sorbitanestern und ethoxylierten Glycerinmono- und diestern verwendet werden. Zusätzlich können auch Beimengungen von Verdickern wie Polyacrylsäure und Celluloseester und deren Salze oder Urethanpolyethercopolymeren verwendet werden. Die Herstellung von Entschäumeremulsionen kann beispielsweise in einfachen Rührkesseln ggf. in Kombination mit Rotor-Stator Homogenisatoren, Colloidmühlen  
20 oder Hochdruckhomogenisatoren erfolgen.

Die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen bzw. Entschäumungszubereitungen sind besonders wirksame Entschäumer in diversen wässrigen, schäumenden Systemen. Die Entschäumerwirksamkeit wird öfters durch den Knock-Down Effekt und die Persistenz  
25 definiert. Unter dem Knock-Down Effekt versteht man die Eigenschaft des Entschäumers, bereits entstandenen Schaum wirksam und schnell zu zerstören. Dagegen versteht man unter dem Begriff Persistenz, die Eigenschaft wirksam Schaum über einem längeren Zeitraum zu bekämpfen. Die erfindungsmäßigen Entschäumerzubereitungen weisen insbesondere bei erhöhter Temperatur unter stark  
30 alkalischen Bedingungen eine lang anhaltende Wirksamkeit auf. Entschäumerzubereitungen aus dem Stand der Technik, die den gleichen Gehalt an feinteiliger hydrophober Kieselsäure enthalten, sind unter solchen Bedingungen deutlich weniger wirksam. Zubereitungen mit nicht erfindungsgemäßen hydrophoben Fällungskieselsäuren sind insbesondere von geringerer Persistenz.

35

Die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen weisen insbesondere bei einem hohen Gehalt an feinteiliger Kieselsäure stabile Viskositäten auf. Die Viskositätsstabilität der erfindungsgemäßen Zubereitungen ist über einen längeren Zeitraum zu beobachten. Die

- Viskosität von vergleichbaren Zubereitungen aus dem Stand der Technik mit einem Anteil von mehr als 5 Gew.-% hydrophober pyrogener Kieselsäure wird in der Regel nach wenigen Tagen Lagerung deutlich höher und führt zu gelartigen Substanzen. Solche gelartigen Entschäumersubstanzen sind schwer zu handhaben und von
- 5 geringer Wirksamkeit bei der Schaumbekämpfung.

Die nachfolgenden Beispiele sollen die vorliegende Erfindung näher erläutern ohne sie einzuschränken.

## BEISPIELE

### Beispiel 1

5 In einer 700 ml Glasapparatur mit einer 700 mm breiten Dissolver Scheibe wurden 296 g eines trimethylsiloxyterminierten Polydimethylsiloxans der Viskosität von 9,6 Pa.s bei 23 °C und 3 g (500 ppm) eines Alkalimetallkatalysators, bestehend aus einer 5,7%-igen Dispersion von KOH in Octamethylcyclotetrasiloxan, bei 150 °C für 3 h durch Rühren zu einer homogenen Lösung vermischt. Dann wurden 22,5 g Aerosil ® R 812, einer  
10 pyrogenen hydrophoben Kieselsäure, mit einer BET-Oberfläche von 260 m<sup>2</sup>/g und einem Kohlenstoffgehalt von 2,6 %, 15 Minuten bei 500 Umin<sup>-1</sup> eingearbeitet. Es entstand eine sehr visköse Mischung. Es wurden 4,5 g Ölsäure und 22,5 g eines  $\alpha,\omega$ -Hydroxypolydimethylsiloxan mit einem Gehalt an SiOH-Gruppen von etwa 20 % und einer Viskosität von 20 mPa.s nacheinander zugegeben. Anschließend wurde 1 h bei  
15 150 °C und 500 Umin<sup>-1</sup> gerührt, und anschließend 1 h bei 150 °C im Vakuum (15 mbar) ausgeheizt. Es entstand etwa 30 g Destillat.

Als Produkt erhielt man eine leicht trübe, homogene Flüssigkeit mit einer Viskosität von 20,8 Pa.s bei 23 °C. Auch nach drei Monaten Lagerung war die Viskosität mit 30,6  
20 Pa.s nur leicht angestiegen -siehe Tabelle 1.

### Beispiele 2-5

Wie in Beispiel 1 wurden 296 g eines trimethylsiloxyterminierten Polydimethyl-  
25 siloxans mit einer Viskosität von etwa 9,6 Pa.s bei 23 °C, 500 ppm Alkalimetallkatalysator und 22,5 g einer pyrogenen hydrophoben Kieselsäure mit einer BET-Oberfläche von 260 m<sup>2</sup>/g und einem Kohlenstoffgehalt von 2,6 % wie in Beispiel 1 bei 150 °C zu einer homogenen Lösung vermischt. Dann wurden unterschiedliche Mengen an Ölsäure und  $\alpha,\omega$ -Hydroxypolydimethylsiloxan zugegeben, es wurde bei 150  
30 °C 1h gerührt und daran anschließend bei 150 °C im Vakuum (15 mbar) ausgeheizt. Die Ergebnisse wurden in der Tabelle 1 zusammengefasst.

Das Produkt aus den Beispielen 2-4 war jeweils eine leicht trübe, homogene Flüssigkeit, deren Viskosität sich nach mehreren Monaten Lagerung kaum veränderte. Das Produkt  
35 aus dem Vergleichsbeispiel 5 war eine trübe, homogene Masse, die nach wenigen Tagen gelartig wurde und eine stark angestiegene Viskosität aufwies (Tab. 1).

**Beispiel 6**

Wie in Beispiel 1 wurden 300 g eines trimethylsiloxyterminierten Polydimethylsiloxans Lösung mit einer Viskosität von 9,3 Pa.s bei 23 °C und 500 ppm Alkali-  
5 metallkatalysator bei 150 °C für 3 h durch Rühren zu einer homogenen vermischt. Dann wurden 19,5 g der pyrogenen hydrophoben Kieselsäure mit einer BET-Oberfläche von 260 m<sup>2</sup>/g und einem Kohlenstoffgehalt von 2,6 % aus Beispiel 1 über etwa 15 Minuten bei 500 Umin<sup>-1</sup> eingearbeitet. Es wurden zuerst 0,81 g Ölsäure und dann etwa 5 Minuten 19,5 g eines  $\alpha,\omega$ -Hydroxypoly-dimethylsiloxan mit einem Gehalt an SiOH-  
10 Gruppen von etwa 20 % und einer Viskosität von 20 mPa.s zugegeben. Anschließend wurde 1 h bei 150 °C und 500 Umin<sup>-1</sup> gerührt und anschließend 1 h bei 150 °C im Vakuum (15 mbar) ausgeheizt. Es entstand etwa 25 g Destillat.

Als Produkt erhielt man eine leicht trübe, homogene Flüssigkeit mit einer Viskosität  
15 von 23,2 Pa.s bei 23 °C. Auch nach Lagerung über mehrere Monate änderte sich die Viskosität kaum (Tab. 1).

**Beispiel 7 (Vergleichsbeispiel)**

20 Beispiel 6 wurde wiederholt, jedoch ohne Zugabe von Ölsäure. Nach dem Ausheizen entstand eine trübe, homogene Flüssigkeit mit einer Viskosität von 142 Pa.s. Das Produkt wurde nach kurzer Lagerung gelartig.

**Beispiel 8**

25 Wie im Beispiel 1 wurden 300 g eines trimethylsiloxyterminierten Polydimethylsiloxans mit einer Viskosität von 10,2 Pa.s bei 23 °C und 500 ppm Alkalimetallkatalysator bei 150 °C für 3 h zu einer homogenen Lösung vermischt. Dann wurden 17,5 g einer pyrogenen hydrophoben Kieselsäure mit einer BET-Oberfläche  
30 von 260 m<sup>2</sup>/g und einem Kohlenstoffgehalt von 2,6 % aus Beispiel 1 über etwa 60 Minuten bei 150 °C und 1000 Umin<sup>-1</sup> eingearbeitet. Es wurden 1,25 g Ölsäure und 8,75 g eines  $\alpha,\omega$ -Hydroxypolydimethylsiloxan mit einem Gehalt an SiOH-Gruppen von etwa 20 % und einer Viskosität von 20 mPa.s nach einander zugegeben. Anschließend wurde 1 h bei 150 °C und 500 Umin<sup>-1</sup> gerührt und anschließend 1 h bei 150 °C im Vakuum  
35 (15mbar) ausgeheizt. Es entstand etwa 27 g Destillat.

Als Produkt erhielt man eine leicht trübe, homogene Flüssigkeit mit einer Viskosität von 25,6 Pa.s bei 23 °C. Auch nach zwei Monaten Lagerung war die Viskosität mit 36,8 Pa.s nur leicht angestiegen (Tab. 1).

5

#### **Beispiel 9 (Vergleichsbeispiel)**

Wie im Beispiel 1 wurden 300 g eines trimethylsiloxyterminierten Polydimethylsiloxans mit einer Viskosität von 9,3 Pa.s bei 23 °C und 500 ppm Alkalimetallkatalysator bei 150 °C für 3 h zu einer homogenen Lösung vermischt. Dann  
10 wurden 17,5 g einer pyrogenen hydrophoben Kieselsäure mit einer BET-Oberfläche von 260 m<sup>2</sup>/g und einem Kohlenstoffgehalt von 2,6 % aus Beispiel 1 über etwa 60 Minuten bei 150 °C und 1000 Umin<sup>-1</sup> eingearbeitet. Es wurden dann 17,5 g eines  $\alpha,\omega$ -Hydroxypolydimethylsiloxans mit einem Gehalt an SiOH-Gruppen von etwa 20 % und einer Viskosität von 20 mPa.s aber keine Fettsäure zugegeben. Anschließend wurde 1  
15 h bei 150 °C und 500 Umin<sup>-1</sup> gerührt und anschließend 1 h bei 150 °C im Vakuum (15 mbar) ausgeheizt. Es entstand etwa 25 g Destillat.

Als Produkt erhielt man eine trübe, homogene Flüssigkeit mit einer Viskosität von 102 Pa.s bei 23 °C. Nach 7 Tagen wurde das Produkt gelartig mit einer nicht messbaren  
20 Viskosität (Tab. 1).

#### **Beispiel 10 (Vergleichsbeispiel)**

25 Das Beispiel 9 wurde wiederholt, jedoch davon abweichend indem nach dem Ausheizen bei 150 °C das Produkt auf 60 °C abgekühlt und mit 2,9 g Ölsäure 30 Minuten vermischt wurde.

Das Produkt ist eine trübe, homogene Flüssigkeit mit einer Viskosität von 67 Pa.s bei  
30 23 °C. Nach 7 Tagen wurde das Produkt gelartig mit einer nicht messbaren Viskosität.

35

#### **Beispiel 11**

Wie in Beispiel 1 wurden 267 g eines trimethylsiloxyterminierten Polydimethylsiloxans mit einer Viskosität von 1 Pa.s bei 23 °C und 500 ppm Alkalimetallkatalysator bei 150

- °C für 3 h durch Rühren zu einer homogenen Lösung vermischt. Dann wurden 19,5 g einer hydrophilen pyrogenen Kieselsäure Aerosil® 300 mit einer BET-Oberfläche von 300 m<sup>2</sup>/g über etwa 15 Minuten bei 500 Umin<sup>-1</sup> eingearbeitet. Es entstand eine viskose Mischung. Es wurden 1,2 g Ölsäure und 7,8 g eines  $\alpha,\omega$ -Hydroxypolydimethylsiloxan mit einem Gehalt an SiOH-Gruppen von etwa 20 % und einer Viskosität von 20 mPa.s bei 23 °C nach einander zugegeben. Anschließend wurde 1 h bei 150 °C und 500 U.min<sup>-1</sup> gerührt und anschließend 1 h bei 150 °C im Vakuum (15 mbar) ausgeheizt. Es entstand etwa 21 g Destillat.
- 10 Als Produkt erhielt man eine leicht trübe, homogene Flüssigkeit mit einer Viskosität von 3,6 Pa.s bei 23 °C (Tab. 1).

#### Beispiel 12 (Vergleichsbeispiel)

- 15 Wie in Beispiel 1 wurden 300 g eines trimethylsiloxyterminierten Polydimethylsiloxans mit einer Viskosität von 8,3 Pa.s bei 23 °C und 500 ppm Alkalimetallkatalysator bei 150 °C für 3 h zu einer homogenen Lösung vermischt. Dann wurden 17,5 g der pyrogenen hydrophoben Kieselsäure mit einer BET-Oberfläche von 260 m<sup>2</sup>/g und einem Kohlenstoffgehalt von 2,6 % aus Beispiel 1 über etwa 60
- 20 Minuten bei 150 °C und 1000 Umin<sup>-1</sup> eingearbeitet. Es wurde weder Ölsäure noch ein  $\alpha,\omega$ -Hydroxypolydimethylsiloxan zugegeben. Es entstand ein sehr trübes, gelartiges Produkt mit einer kaum meßbaren Viskosität von mehr als 1000 Pa.s bei 23 °C.

#### Beispiel 13

- 25 In einem 40 l Dissolverkessel aus Stahl wurden 30 kg eines trimethylsiloxyterminierten Polydimethylsiloxans der Viskosität von 8,3 Pa.s bei 23 °C mit 500 ppm Alkalihydroxidkatalysator bei 160 °C für 3 h durch Rühren zu einer homogenen Lösung vermischt. Dann wurden 1,75 kg der pyrogenen hydrophoben Kieselsäure mit einer
- 30 BET-Oberfläche von 260 m<sup>2</sup>/g und einem Kohlenstoffgehalt von 2,6 % aus Beispiel 1 eingearbeitet und 1 h homogen vermischt. Es wurden 125 g Ölsäure und 1,75 kg eines  $\alpha,\omega$ -Hydroxypolydi-methylsiloxan mit einem Gehalt an SiOH-Gruppen von etwa 20 % und einer Viskosität von 20 mPa.s nach einander zugegeben. Anschließend wurde 1 h bei 160 °C gerührt und daran anschließend 1 h bei 160 °C im Vakuum (30 mbar)
- 35 ausgeheizt. Es entstand etwa 3,2 kg Destillat.



Als Produkt erhielt man eine leicht trübe, homogene Flüssigkeit mit einer Viskosität von 25,0 Pa.s bei 25 °C. Auch nach drei Monaten Lagerung war die Viskosität nur auf 31,4 mPa.s gestiegen (Tab.1).

- 5 Es wurde eine Entschäumeremulsion aus 90 g des Produktes und 60 g eines Polyether-Siloxan-Copolymers mit einem Polyether zu Polysiloxan Verhältnis von 3,75:1, einem Polyoxyethylen zu Polyoxypropylen im Verhältnis von 1:1, einem Trübungspunkt von 42 °C und einer Viskosität von 5520 mPa.s bei 23 °C, 69 g Sorbitan-monooleat, 17 g Polyoxyethylen(100)-stearylether, 1,0 g Benzoylhemiformal (Biocid) sowie 390 g  
10 Wasser, enthaltend 1,0 % Carboxymethylcellulose als Verdicker, hergestellt. Die Emulsion hatte eine Viskosität von 1435 mPa.s bei 23 °C.

#### Entschäumertest

- 15 In einer Schaumtestapparatur bestehend aus einem 2 l temperierten Glaszylinder wird 1 Liter Schwarzlauge aus der Cellstoffherstellung zuerst auf 70 °C erhitzt und dann durch Umpumpen aufgeschäumt. Nach etwa 30 s wurde eine Schaumhöhe von 30 cm (1 Liter Volumen) erreicht und 0,3 g Entschäumeremulsion zugegeben. Das Schaum wurde in 10 s auf eine Höhe von nur 4 cm reduziert (Knock-Down Effekt). Auch nach 9 Minuten  
20 ständigem Umpumpen betrug die Schaumhöhe konstant nur 4,5 cm (Persistenz-Effekt). Die Entschäumertest-Ergebnisse sind in Tabelle 2 zusammengefasst.

#### Beispiel 14

- 25 Wie in Beispiel 13 wurde 30 kg eines trimethylsiloxyterminierten Polydimethylsiloxans der Viskosität von 7,1 Pa.s bei 23 °C mit 500 ppm Alkali-hydroxidkatalysator bei 160 °C für 3 h durch Rühren zu einer homogenen Lösung vermischt. Dann wurden 1,95 kg der pyrogenen, hydrophoben Kieselsäure mit einer BET-Oberfläche von 260 m<sup>2</sup>/g und einem Kohlenstoffgehalt von 2,6 % aus Beispiel 1  
30 eingearbeitet und 1 h homogen vermischt. Es wurden 140 g Ölsäure und 1,95 kg eines  $\alpha,\omega$ -Hydroxypolydimethylsiloxan mit einem Gehalt an SiOH-Gruppen von etwa 20 % und einer Viskosität von 20 mPa.s nacheinander zugegeben. Anschließend wurde 1 h bei 160 °C gerührt und daran anschließend 1 h bei 160 °C im Vakuum (30 mbar) ausgeheizt. Es entstand etwa 2,7 kg Destillat.

35

Als Produkt erhielt man eine leicht trübe, homogene Flüssigkeit mit einer Viskosität von 28,3 Pa.s bei 23 °C (Tab.1).

**WO 03/029338**

**PCT/EP02/10641**

mit 500 ppm Alkalihydroxidkatalysator bei 160 °C 3 h durch Rühren zu einer homogenen Lösung vermischt. Hiernach wurden 2,25 kg einer hydrophilen Fällungskieselsäure Sipernat FK 383 mit einer BET-Oberfläche von 170 m<sup>2</sup>/g eingearbeitet und 1 h homogen vermischt. Es wurden 75 g Ölsäure und dann nach 15 Minuten 2,25 kg eines  $\alpha,\omega$ -Hydroxypolydimethylsiloxan mit einem Gehalt an SiOH-Gruppen von etwa 20 % und einer Viskosität von 20 mPa.s zugegeben. Anschließend wurde 1 h bei 160 °C gerührt und daran anschließend 1 h bei 160 °C im Vakuum (30 mbar) ausgeheizt. Es wurde etwa 3,6 kg Destillat gesammelt. Nach dem Ausheizen entstand eine trübe Flüssigkeit mit einer Viskosität von 25,4 Pa.s bei 23 °C.

Wie in Beispiel 13 wurde eine Entschäumeremulsion aus 18 g des Produktes, 12 g eines Polyether-Siloxan-Copolymers mit einer Viskosität von 5521 mPa.s, 13,8 g Sorbitanmonooleat, 1,7 g Polyoxyethylen(20)-sorbitanmonooleat, 0,2 g Biocid und 80 g Wasser, enthaltend 0,475 % Carboxymethylcellulose als Verdicker, hergestellt. Die Emulsion hatte eine Viskosität von 1283 mPa.s bei 23 °C.

#### Entschäumertest

In einem Schaumtestapparat wie in Beispiel 13 wurde nach Zugabe von 0,3 g Entschäumeremulsion der Schaum nach 10 s auf eine Höhe von nur 3,5 cm reduziert, jedoch nach 9 Minuten ständigem Umpumpen stieg die Schaumhöhe wieder auf 14 cm an. Die Entschäumerwirkung dieser Vergleichsemulsion ist deutlich geringer als für die Emulsion aus der erfindungsgemäßen Entschäumerzubereitung in Beispiel 13 und 14.

#### Beispiel 17 (Vergleichsbeispiel)

Das Beispiel 16 wurde wiederholt, jedoch abweichend in dem kein Ölsäure eingesetzt wurde.

Anschließend wurde bei 160 °C und Vakuum (30 mbar) ausgeheizt.

Nach dem Ausheizen entstand eine trübe Flüssigkeit mit einer Viskosität von 25,0 Pa.s bei 23 °C

Tabelle 1. Übersicht der Entschäumerzubereitungen

| Beispiel       | Polysiloxan |                      | Kieselsäure |                                       | Fettsäure<br>Gew.-% | Hydroxy-<br>siloxan<br>Gew.-% | Viskosität der Zubereitung<br>(Pa.s bei 23 °C) |                  |
|----------------|-------------|----------------------|-------------|---------------------------------------|---------------------|-------------------------------|--|------------------|
|                | Menge       | Viskosität<br>(Pa.s) | Gew.-%      | Typ                                   |                     |                               | 1 Tag  | Nach<br>Lagerung |
| 1              | 300 g       | 9,6                  | 7,5         | Pyrogen <sup>a</sup>                  | 1,5                 | 7,5                           | 20,8   | 30,6             |
| 2              | "           | "                    | "           | "                                     | 0,26                | "                             | 32,9   |                  |
| 3              | "           | "                    | "           | "                                     | 0,17                | "                             | 35,2   |                  |
| 4              | "           | "                    | "           | "                                     | 0,09                | "                             | 49,9   |                  |
| 5 (Vergleich)  | "           | "                    | "           | "                                     | -                   | "                             | 259  | vergelt          |
| 6              | "           | 9,3                  | 6,5         | "                                     | 0,27                | 6,5                           | 23,2   |                  |
| 7 (Vergleich)  | "           | "                    | "           | "                                     | -                   | "                             | 142  | vergelt          |
| 8              | "           | 10,2                 | 5,8         | "                                     | 0,42                | 2,9                           | 25,6   | 36,8             |
| 9 (Vergleich)  | "           | 9,4                  | 5,8         | "                                     | -                   | 2,9                           | 102  | vergelt          |
| 10 (Vergleich) | "           | "                    | "           | "                                     | (1,0) <sup>b</sup>  | "                             | 67   | vergelt          |
| 11             | "           | 1,0                  | 6,5         | Pyrogen <sup>c</sup>                  | 0,4                 | 2,6                           | 3,6  |                  |
| 12 (Vergleich) | "           | 8,3                  | 5,8         | Pyrogen <sup>a</sup>                  | -                   | -                             | vergelt  |                  |
| 13             | 30 kg       | 8,3                  | 5,8         | "                                     | 0,42                | 5,8                           | 25,0   | 31,4             |
| 14             | "           | 7,1                  | 6,5         | "                                     | 0,47                | 6,5                           | 28,3   |                  |
| 15 (Vergleich) | "           | 8,3                  | 5,8         | "                                     | -                   | 5,8                           | 91   |                  |
| 16 (Vergleich) | "           | 9,5                  | 7,5         | Fällungskie-<br>selsäure <sup>d</sup> | 0,53                | 7,5                           | 25,4   |                  |
| 17 (Vergleich) | "           | "                    | "           | "                                     | -                   | "                             | 25,0   |                  |

## Erläuterungen zu Tabelle 1:

- a) Hydrophobe, pyrogene Kieselsäure mit einer BET-Oberfläche von  $260 \text{ m}^2/\text{g}$  und einem Kohlenstoffgehalt von 2,6 %.
- 5 b) Nach dem Ausheizen bei  $60^\circ\text{C}$  beigemischt.
- c) Hydrophile, pyrogene Kieselsäure mit einer BET-Oberfläche von  $300 \text{ m}^2/\text{g}$ .
- d) Hydrophile Fällungskieselsäure mit einer BET-Oberfläche von  $170 \text{ m}^2/\text{g}$

Tabelle 2. Ergebnisse des Entschäumertests in Schwarzlauge

10

| Beispiel          | Entschäumer<br>Viskosität | Entschäumer<br>Menge | Knock-Down Effekt       |             | Persistenz<br>Effekt             |
|-------------------|---------------------------|----------------------|-------------------------|-------------|----------------------------------|
|                   |                           |                      | Schaum-<br>minimum (cm) | Zeit<br>(s) | Schaumhöhe<br>nach 9 min<br>(cm) |
| 13                | 1435                      | 0,3 g                | 4                       | 10          | 4,5                              |
| 14                | 1084                      | 0,3 g                | 3,5                     | 7           | 5                                |
| 15<br>(Vergleich) | 1802                      | 0,3 g                | 11                      | 15          | >20                              |
| 16<br>(Vergleich) | 1283                      | 0,3 g                | 3,5                     | 10          | 14                               |

Patentansprüche:

1. Zusammensetzung auf der Basis von Polyorganosiloxanen, erhältlich durch Umsetzung von
- 5
- a) 62,5 bis 99,245 Gew.-% mindestens eines Polyorganosiloxans,
  - b) 0,5 bis 15 Gew.-% mindestens einer pyrogenen Kieselsäure,
  - c) 0,005 bis 7,5 Gew.-% mindestens einer (C<sub>4</sub> bis C<sub>30</sub>)-Carbonsäure, und
  - d) 0,25 bis 15 Gew.-% mindestens eines Hydrophobierungsmittels.
- 10
- jeweils bezogen auf die Gesamtmenge der Komponenten a) bis d),
- in Gegenwart mindestens eines Katalysators.
- 15
2. Zusammensetzung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die pyrogene Kieselsäure eine hydrophile, teilhydrophobe oder hydrophobe Kieselsäure mit einer BET-Oberfläche von durchschnittlich mindestens 50 m<sup>2</sup>/g ist.
3. Zusammensetzung nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass die
- 20
- Menge an (C<sub>4</sub> bis C<sub>30</sub>)-Carbonsäure 5 bis 20 Gew.-% der Menge an Kieselsäure entspricht.
4. Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass
- 25
- das Hydrophobierungsmittel mindestens ein Mittel ist, ausgewählt aus der Gruppe, die besteht aus einem Organosilan, einem Organosiloxan, einem Organosilazan, einem Polyorganosiloxan oder einem Kohlenwasserstoff, die jeweils mindestens eine reaktive Hydroxy-, Alkoxy-, Acyloxy-, Chlor-, Imino und/oder Amino-Gruppe aufweisen.
- 30
5. Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass der Katalysator ein Alkalimetallhydroxid, ein Alkalimetallsiloxanoat, ein Alkalimetallalkoxid, ein quartäres Ammoniumhydroxid oder dessen Siloxanoat ist.
6. Verfahren zur Herstellung einer Zusammensetzung auf der Basis von
- 35
- Polysiloxanen, dadurch gekennzeichnet, dass

- a) 0,5 bis 15 Gewichtsteile mindestens einer pyrogenen Kieselsäure in 62,5 bis 99,245 Gewichtsteile mindestens eines Polyorganosiloxans mechanisch dispergiert werden,
- 5 b) dieser Dispersion 0,005 bis 7,5 Gewichtsteile mindestens einer ( $C_4$  bis  $C_{30}$ ) Carbonsäure eingemischt wird und
- c) die Mischung in Gegenwart mindestens eines Katalysators mit 0,25 bis 15 Gewichtsteilen mindestens eines organosiloxanhaltigen Hydrophobiermittels bei  
10 Temperaturen zwischen 50 und 300 °C umgesetzt wird.
7. Verfahren zur Herstellung einer Zusammensetzung auf der Basis von Polysiloxanen, dadurch gekennzeichnet, dass
- 15 c) 62,5 bis 99,245 Gewichtsteile mindestens eines Polyorganosiloxans mit mindestens einem Katalysators vermischt werden, und anschließend
- d) 0,5 bis 15 Gewichtsteile mindestens einer pyrogenen Kieselsäure, 0,005 bis 7,5 Gewichtsteile mindestens einer ( $C_4$  bis  $C_{30}$ )-Carbonsäure und 0,25 bis 15  
20 Gewichtsteilen mindestens eines organosiloxanhaltigen Hydrophobiermittels in die in Schritt a) erhaltene Mischung bei Temperaturen zwischen 50 und 300 °C eingearbeitet werden.
8. Verfahren nach einem der Ansprüche 6 bis 8, dadurch gekennzeichnet, dass der  
25 Katalysator ein Alkalimetallhydroxid, ein Alkalimetallsiloxanoat, ein Alkalimetallalkoxid, ein quartäres Ammoniumhydroxid oder dessen Siloxanolat ist.
9. Emulsion, enthaltend mindestens eine Zusammensetzung ausgewählt aus den Zusammensetzungen nach Anspruch 1 bis 5 und den Zusammensetzungen erhalten  
30 nach den Verfahren nach einem der Ansprüche 6 bis 8 und Wasser.
10. Lösung, enthaltend mindestens eine Zusammensetzung ausgewählt aus den Zusammensetzungen nach Anspruch 1 bis 5 und den Zusammensetzungen erhalten  
nach den Verfahren nach einem der Ansprüche 6 bis 9 und mindestens ein  
35 Lösungsmittel ausgewählt aus Alkoholen, Glykolen und Polyglykolen.
11. Feststoff-Zusammensetzung, enthaltend mindestens eine Zusammensetzung ausgewählt aus den Zusammensetzungen nach Anspruch 1 bis 5 und den

Zusammensetzungen erhalten nach den Verfahren nach einem der Ansprüche 6 bis 9 und mindestens ein Trägermaterial.

- 5      12. Verwendung der Zusammensetzung nach Anspruch 1 bis 5, der Zusammensetzung erhalten nach den Verfahren nach einem der Ansprüche 6 bis 8, der Emulsion nach Anspruch 10, der Lösung nach Anspruch 11 oder der Feststoff-Zusammensetzung nach Anspruch 12 als Entschäumerzubereitung.



# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No  
PCT/EP 02/10641

| <b>A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER</b><br>IPC 7 C08K5/09 C08K3/36 C08K9/06 C08J3/03 B01D19/04  |  |  |
|--|--|--|
| According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC  |  |  |
| <b>B. FIELDS SEARCHED</b><br>Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)<br>IPC 7 C08K C08J B01D C08L  |  |  |
| Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched  |  |  |
| Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)<br>WPI Data, PAJ, EPO-Internal  |  |  |
| <b>C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT</b>  |  |  |
| Category *   | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages   | Relevant to claim No.  |
| X  | WO 01 52964 A (HUGGINS JOHN ;GE BAYER SILICONES GMBH & CO (DE); KROPFGANS MARTIN) 26 July 2001 (2001-07-26)  | 1-5, 11, 12  |
| A  | page 8; example 4<br>claims 1,10,11<br>examples  | 6-9  |
| X  | DE 41 18 598 A (WACKER CHEMIE GMBH) 10 December 1992 (1992-12-10)<br>page 15, line 24 - line 27<br>page 15, line 55 - line 60<br>page 18, line 44 - line 60; example 1 | 1,2,4  |
| X  | US 4 310 444 A (HAMADA MITSUO ET AL) 12 January 1982 (1982-01-12)<br>claim 1<br>column 6, line 29 - line 52; example 1   | 1-4, 10  |
|  | -/--   |  |
| <input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of box C. <input checked="" type="checkbox"/> Patent family members are listed in annex.  |  |  |
| * Special categories of cited documents:<br>*A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance<br>*E* earlier document but published on or after the international filing date<br>*L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)<br>*O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means<br>*P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed<br>*T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention<br>*X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone<br>*Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.<br>*&* document member of the same patent family |  |  |
| Date of the actual completion of the international search<br><br>12 December 2002  |  | Date of mailing of the international search report<br><br>03/01/2003 |
| Name and mailing address of the ISA<br>European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2<br>NL - 2280 HV Rijswijk<br>Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,<br>Fax: (+31-70) 340-3016   |  | Authorized officer<br><br>Öhm, M                                     |

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No  
PCT/EP 02/10641

| C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT |   |                       |
|--|---|-----------------------|
| Category *   | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages  | Relevant to claim No. |
| X  | <p>PATENT ABSTRACTS OF JAPAN<br/>vol. 1996, no. 10,<br/>31 October 1996 (1996-10-31)<br/>&amp; JP 08 151521 A (TORAY DOW CORNING<br/>SILICONE CO LTD),<br/>11 June 1996 (1996-06-11)<br/>abstract<br/>-----</p> | 1, 3, 4               |

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

information on patent family members

International Application No

PCT/EP 02/10641

| Patent document<br>cited in search report |   | Publication<br>date | Patent family<br>member(s)  | Publication<br>date  |
|---|---|---------------------|---|--|
| WO 0152964                                | A | 26-07-2001          | DE 10001945 A1<br>AU 3369601 A<br>WO 0152964 A1<br>EP 1251923 A1  | 19-07-2001<br>31-07-2001<br>26-07-2001<br>30-10-2002   |
| DE 4118598                                | A | 10-12-1992          | DE 4118598 A1<br>AT 142240 T<br>BR 9206098 A<br>CA 2110592 A1<br>DE 59207066 D1<br>WO 9221724 A2<br>EP 0587662 A1<br>ES 2091470 T3<br>FI 934838 A<br>JP 2690399 B2<br>JP 6502677 T<br>KR 135548 B1<br>MX 9202708 A1<br>NO 934354 A<br>US 5475076 A                                      | 10-12-1992<br>15-09-1996<br>27-09-1994<br>10-12-1992<br>10-10-1996<br>10-12-1992<br>23-03-1994<br>01-11-1996<br>02-11-1993<br>10-12-1997<br>24-03-1994<br>23-04-1998<br>01-12-1992<br>01-12-1993<br>12-12-1995                             |
| US 4310444                                | A | 12-01-1982          | JP 1473785 C<br>JP 56043349 A<br>JP 62061613 B<br>JP 1497650 C<br>JP 56043350 A<br>JP 62061614 B<br>AR 223726 A1<br>AU 535334 B2<br>AU 6236980 A<br>BE 885209 A1<br>BR 8005862 A<br>CA 1160378 A1<br>DE 3034233 A1<br>FR 2464975 A1<br>GB 2059980 A , B<br>IT 1141042 B<br>SE 8006415 A | 27-12-1988<br>22-04-1981<br>22-12-1987<br>29-05-1989<br>22-04-1981<br>22-12-1987<br>15-09-1981<br>15-03-1984<br>19-03-1981<br>12-03-1981<br>24-03-1981<br>10-01-1984<br>02-04-1981<br>20-03-1981<br>29-04-1981<br>01-10-1986<br>30-04-1981 |
| JP 08151521                               | A | 11-06-1996          | NONE  |  |

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen  
PCT/EP 02/10641

|   |   |  |
|---|---|--|
| A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES   |   |  |
| IPK 7   | C08K5/09  | C08K3/36 C08K9/06 C08J3/03 B01D19/04               |
| Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK   |   |  |
| B. RECHERCHIERTE GEBIETE  |   |  |
| Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)   |   |  |
| IPK 7 C08K C08J B01D C08L   |   |  |
| Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen  |   |  |
| Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)   |   |  |
| WPI Data, PAJ, EPO-Internal   |   |  |
| C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN   |   |  |
| Kategorie*  | Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile  | Betr. Anspruch Nr.                                 |
| X   | WO 01 52964 A (HUGGINS JOHN ;GE BAYER SILICONES GMBH & CO (DE); KROPFGANS MARTIN) 26. Juli 2001 (2001-07-26)  | 1-5,11, 12   |
| A   | Seite 8; Beispiel 4<br>Ansprüche 1,10,11<br>Beispiele   | 6-9  |
| X   | DE 41 18 598 A (WACKER CHEMIE GMBH) 10. Dezember 1992 (1992-12-10)<br>Seite 15, Zeile 24 - Zeile 27<br>Seite 15, Zeile 55 - Zeile 60<br>Seite 18, Zeile 44 - Zeile 60; Beispiel 1 | 1,2,4  |
| X   | US 4 310 444 A (HAMADA MITSUO ET AL) 12. Januar 1982 (1982-01-12)<br>Anspruch 1<br>Spalte 6, Zeile 29 - Zeile 52; Beispiel 1  | 1-4,10   |
| -/-   |   |  |
| <input checked="" type="checkbox"/> Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen <input checked="" type="checkbox"/> Siehe Anhang Patentfamilie  |   |  |
| * Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :<br>*A* Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist<br>*E* älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist<br>*L* Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)<br>*O* Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht<br>*P* Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist<br>*T* Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist<br>*X* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderscher Tätigkeit beruhend betrachtet werden<br>*Y* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderscher Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist<br>*&* Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist |   |  |
| Datum des Abschlusses der internationalen Recherche   |   | Absenddatum des internationalen Recherchenberichts |
| 12. Dezember 2002   |   | 03/01/2003   |
| Name und Postanschrift der internationalen Recherchenbehörde<br>Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2<br>NL - 2280 HV Rijswijk<br>Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,<br>Fax: (+31-70) 340-3016   |   | Bevollmächtigter Beauftragter<br><br>Öhm, M        |

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen  
PCT/EP 02/10641

| C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN |  |                    |
|--|--|--------------------|
| Kategorie*   | Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile   | Betr. Anspruch Nr. |
| X  | <p>PATENT ABSTRACTS OF JAPAN<br/>vol. 1996, no. 10,<br/>31. Oktober 1996 (1996-10-31)<br/>&amp; JP 08 151521 A (TORAY DOW CORNING<br/>SILICONE CO LTD),<br/>11. Juni 1996 (1996-06-11)<br/>Zusammenfassung</p> | 1,3,4              |

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen  
PCT/EP 02/10641

| Im Recherchenbericht<br>angeführtes Patentdokument |   | Datum der<br>Veröffentlichung | Mitglied(er) der<br>Patentfamilie | Datum der<br>Veröffentlichung |
|--|---|-------------------------------|-----------------------------------|-------------------------------|
| WO 0152964   | A | 26-07-2001                    | DE 10001945 A1                    | 19-07-2001                    |
|  |   |                               | AU 3369601 A                      | 31-07-2001                    |
|  |   |                               | WO 0152964 A1                     | 26-07-2001                    |
|  |   |                               | EP 1251923 A1                     | 30-10-2002                    |
| DE 4118598   | A | 10-12-1992                    | DE 4118598 A1                     | 10-12-1992                    |
|  |   |                               | AT 142240 T                       | 15-09-1996                    |
|  |   |                               | BR 9206098 A                      | 27-09-1994                    |
|  |   |                               | CA 2110592 A1                     | 10-12-1992                    |
|  |   |                               | DE 59207066 D1                    | 10-10-1996                    |
|  |   |                               | WO 9221724 A2                     | 10-12-1992                    |
|  |   |                               | EP 0587662 A1                     | 23-03-1994                    |
|  |   |                               | ES 2091470 T3                     | 01-11-1996                    |
|  |   |                               | FI 934838 A                       | 02-11-1993                    |
|  |   |                               | JP 2690399 B2                     | 10-12-1997                    |
|  |   |                               | JP 6502677 T                      | 24-03-1994                    |
|  |   |                               | KR 135548 B1                      | 23-04-1998                    |
|  |   |                               | MX 9202708 A1                     | 01-12-1992                    |
|  |   |                               | NO 934354 A                       | 01-12-1993                    |
|  |   |                               | US 5475076 A                      | 12-12-1995                    |
| US 4310444   | A | 12-01-1982                    | JP 1473785 C                      | 27-12-1988                    |
|  |   |                               | JP 56043349 A                     | 22-04-1981                    |
|  |   |                               | JP 62061613 B                     | 22-12-1987                    |
|  |   |                               | JP 1497650 C                      | 29-05-1989                    |
|  |   |                               | JP 56043350 A                     | 22-04-1981                    |
|  |   |                               | JP 62061614 B                     | 22-12-1987                    |
|  |   |                               | AR 223726 A1                      | 15-09-1981                    |
|  |   |                               | AU 535334 B2                      | 15-03-1984                    |
|  |   |                               | AU 6236980 A                      | 19-03-1981                    |
|  |   |                               | BE 885209 A1                      | 12-03-1981                    |
|  |   |                               | BR 8005862 A                      | 24-03-1981                    |
|  |   |                               | CA 1160378 A1                     | 10-01-1984                    |
|  |   |                               | DE 3034233 A1                     | 02-04-1981                    |
|  |   |                               | FR 2464975 A1                     | 20-03-1981                    |
|  |   |                               | GB 2059980 A ,B                   | 29-04-1981                    |
|  |   |                               | IT 1141042 B                      | 01-10-1986                    |
|  |   |                               | SE 8006415 A                      | 30-04-1981                    |
| JP 08151521  | A | 11-06-1996                    | KEINE                             |                               |